

Белорусский государственный университет

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

А. Л. Голстик

(подпись)

05.07.2017

(дата утверждения)

Регистрационный № УД-271/уч.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебная программа учреждения высшего образования по учебной

дисциплине для специальности:

1-31 05 04 – Фундаментальная химия

Минск

2017 г.

Учебная программа составлена на основе образовательного стандарта ОСВО 1-31 05 04-2013 и учебного плана № G-31-147/уч. 2013 г.

СОСТАВИТЕЛИ:

Д.А. Асташко, заведующий кафедрой органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Кафедра органической химии Белорусского государственного технологического университета
кандидат химических наук, доцент, Костюк С. В.

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой органической химии Белорусского государственного университета (протокол № 11 от 30.05. 2017);

Научно- методическим советом БГУ
(протокол № 5 от 27.06.2017);

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

«Теоретические основы органической химии» освещает фундаментальный раздел органической химии, касающийся современных теоретических воззрений на строение органических соединений и закономерности протекания органических реакций. Основой, на которой строится дисциплина, является теория электронного строения и взаимных влияний атомов и групп, теория молекулярных орбиталей и валентных связей, а также теория переходного состояния, которые в настоящее время наиболее широко используются химиками-органиками и специалистами в области физической органической химии. Дисциплина является компонентом учреждения высшего образования цикла специальных дисциплин.

Изучение дисциплины базируется на понятиях и методах исследования курсов «Органической химии», «Квантовой химии и строения молекул» и «Физических методов исследования органических соединений», а также предполагает использование базовых знаний и теорий дисциплин цикла «Физической химии».

Основными целями дисциплины являются:

1. Получение студентами углубленных представлений о строении и свойствах органических соединений, влиянии внешних и внутренних факторов на их реакционную способность.
2. Изучение основных закономерностей протекания органических реакций и их механизмов.
3. Овладение искусством предлагать логически обоснованные, непротиворечивые механизмы неизвестных студентам превращений, а также ознакомиться с основными методами установления и подтверждения механизмов реакций.

Задача данной дисциплины – обогатить и углубить знания студентов в области теоретических закономерностей органической химии, приучить их к системному мышлению.

В результате изучения дисциплины студенты должны **знать**:

- Теорию строения и реакционной способности органических соединений.
- Основы стереохимии органических соединений.
- Механизмы основных реакций в органической химии.

- Методы установления и подтверждения механизмов химических реакций в органической химии.
- Влияние различных факторов (температура, концентрация, природа реагентов, природа растворителя, катализатор) на скорость, селективность и конкуренцию различных реакций в органической химии.

уметь:

- Оперировать основными понятиями теоретической органической химии.
- Делать логически обоснованные выводы об изменении физико-химических свойств и реакционной способности органических соединений при изменении их строения.
- Применять современные теории строения и реакционной способности органических соединений и современные подходы к рассмотрению химических реакций (теория молекулярных орбиталей, теория переходного состояния) для объяснения закономерностей протекания химических реакций в органической химии.

владеть:

- Предлагать логически обоснованный, непротиворечивый механизм неизвестной им реакции, а также способы его подтверждения.

Дисциплина состоит из двух частей. Первая часть посвящена теоретическому рассмотрению строения органических соединений, основам стереохимии и общим представлениям о протекании химических реакций, вторая – строению промежуточных частиц, образующихся в органических реакциях и рассмотрению их механизмов. Чтение лекций сопровождается демонстраций иллюстративного материала (электронная презентация); для самостоятельной работы студентам предлагается набор задач, составленных по материалам научных публикаций последних 5-ти лет.

Изучение дисциплины предполагает интенсивную самостоятельную работу студентов.

Требования к академическим компетенциям специалиста

Специалист должен:

- АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.
- АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом.
- ПК-9. Работать с научной, технической и патентной литературой, электронными базами данных.

Общее количество часов, отводимое на изучение учебной дисциплины в соответствии с учебным планом учреждения высшего образования по специальности «Химия (Фундаментальная химия)» ОСВО 1-31 05 04-2013, учебного плана УВО № G-31-147/уч. 2013 г и составляет 120 часов. Из них аудиторных часов – 42 (30 часов лекций, 10 часов практических занятий, и 2 часа УСР). Дисциплина преподается на пятом курсе в течение одного семестра (девятого).

Форма получения высшего образования – очная. Форма текущей аттестации – экзамен.

Раздел 1. Химическая связь и строение органических соединений.

Тема 1.1. Введение

Химическая связь. Типы химических связей в молекулах органических соединений. Ковалентная (гомеополярная) и ионная (гетерополярная) связь. Характеристики ковалентных связей. Энергия связи и энергия диссоциации. Длина связей, ковалентные радиусы, направленность ковалентных связей и валентные углы. Электроотрицательность атомов и групп атомов. Поляризация связей, дипольные моменты.

Тема 1.2. σ - И π -системы

Концепция гибридных орбиталей; ее применение к описанию строения метана.

π -Связи в этилене, ацетилене, карбонильной группе. Теория возмущений молекулярных орбиталей. Возмущения первого и второго порядка. Двухорбитальные взаимодействия. Орбитали линейных и циклических сопряжённых полиенов, их построение на основе метода возмущений, симметрия и узловые свойства. Альтернантные и неальтернантные углеводороды. Особенности строения нечётных линейных полиенов. Аллильный радикал, анион и катион. Циклические π -системы. Парность орбиталей. Вырожденные орбитали. Бензол и его молекулярные орбитали. Ароматичность и антиароматичность, круг Фроста. Экспериментальные критерии ароматичности: термодинамический, структурный, магнитный. Энергии делокализации и ароматичность. Теория ароматичности Хюккеля-Мёбиуса. Граничные орбитали по Фукуи (ВЗМО, НСМО) и их роль в химии. Теория резонанса и её применение к бензольной, аллильной и бензильной π -системам, 1,3-диполям (дiazометан, азиды, нитрилоксиды, нитрилиды и др.).

Молекулярные орбитали циклопропана: "банановость" σ -связей в модели Коулсона-Моффита и плоскостные π -орбитали циклопропана в модели Уолша. Концепция σ -ароматичности. π -Свойства циклопропана, протонирование "по ребру", предпочтительная конформация циклопропилалкильных катионов, устойчивость катионов, содержащих циклопропильные заместители.

Тема 1.3. Роль неподеленных пар электронов

Спирты, амины, органические галогениды. Их канонические и гибридные орбитали. Взаимодействие неподеленных пар электронов. Взаимодействия "через пространство" и "через связи" в других молекулах.

Тема 1.4. Слабые химические связи и внутримолекулярные взаимодействия.

Слабые химические связи. σ - и π -Комплекс. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений. Индуктивный эффект, эффект поля (полярный эффект). Мезомерный эффект (эффект сопряжения). Концепция мезомерии и резонанса. Эффект сверхсопряжения (гиперконъюгации) и его объяснение в рамках теории молекулярных орбиталей.

Тема 1.5 Межмолекулярные взаимодействия

Электростатические (диполь-дипольные), электро-кинетические и обменные взаимодействия. Дипольный момент и поляризуемость молекулы. Радиус Ван-дер-Ваальса. Индуктомерный и электромерный эффекты.

Раздел 2. Пространственное строение органических соединений.

Тема 2.1 Stereoisomerism and its types.

Оптическая изомерия и оптическая активность. Хиральность молекул, ее причины. Асимметрические атомы (углерода, азота, серы, фосфора и др.). Центр хиральности. Энантиомерия и диастереомерия. Абсолютная и относительная конфигурация. Рацемат. Систематика Кана-Ингольда-Прелога. Трео- и эритро-формы. Эпимеры. Хиральная ось (атропоизомерия). Плоскость хиральности. Спиральная асимметрия.

Геометрическая изомерия олефинов и циклических систем. Связь геометрической изомерии и диастереомерии.

Тема 2.2 Конформационная (поворотная) изомерия. Понятие о конформациях молекул и конформационном анализе. Систематика конформаций 1,2-дизамещенных этанов, бутанов, циклогексановых систем. Аномерный эффект и его объяснение как взаимодействие неподеленных пар гетероатома с разрыхляющими σ^* -орбиталями.

Стереодифференциация атомов, групп, поверхностей и реакций. Гомотопия. Прохиральность. Энантиотопные и диастереотопные группы и стороны. Их систематика. Стереоспецифичные и стереоселективные реакции.

Раздел 3. Общие представления о протекании органических реакций и реакционной способности органических соединений.

Классификация реагентов. Классификация реакций (по результату превращения, способу разрыва и образования связей, типу реагентов, молекулярности скорость-определяющей стадии, фазовому состоянию системы). Общая классификация механизмов.

Тема 3.1. Теория переходного состояния.

Поверхность потенциальной энергии, маршрут и координата реакции. Изменение свободной энергии при движении по маршруту реакции для одно- и двухстадийного процесса, их определение. Уравнения Аррениуса и

Эйринга. Термодинамические параметры реакций. Величина энтропии активации для реакций разных типов. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле состава продуктов реакций. Принцип Кертвина-Гаммета. Принцип Белла-Эванса-Поляни и постулат Хэммонда.

Тема 3.2. Методы установления механизмов реакций.

Обнаружение и идентификация интермедиатов. Изотопные метки, дейтерообмен. Кинетика (порядок и молекулярность, кинетический закон) и термодинамика реакций. Кинетические изотопные эффекты.

Принцип линейности свободных энергий. Корреляционное уравнение Гаммета. Стандартные реакционные серии. Константы заместителей и константы реакций, их знак и абсолютная величина. Построение корреляционных графиков. Причины отсутствия линейности корреляции. Зависимость константы реакции от различных факторов (механизм реакции, удаленность варьируемого заместителя от реакционного центра). Электрофильные, нуклеофильные, индукционные и стерические константы заместителей (σ^+ , σ^- , σ^* , σ_I). Уравнение Тафта.

Тема 3.3. Изучение влияния растворителей на ход реакции.

Классификация растворителей. Ионизация и диссоциация. Ионные пары. Сольватация реагентов, переходного состояния и продуктов реакций. Теория Хьюза-Ингольда.

Тема 3.4. Кислоты и основания.

Разбавленные растворы. Кислоты Брэнстеда. Сила кислот и оснований. Кислоты Льюиса. Жесткие и мягкие кислоты и основания. Применение принципа ЖМКО (концепция Пирсона) к органическим реакциям.

Тема 3.5. Катализ

Катализ и его виды, типы катализаторов. Кислотный и основной катализ. Специфический и общий кислотный и основной катализ. Катализ кислотами Льюиса. Псевдокатализ. Ферментативный катализ.

Тема 3.6. Теория возмущений в трактовке реакционной способности органических соединений.

Применение общей теории возмущений в трактовке химической реакционной способности. Донорно-акцепторные и обменные взаимодействия, граничные орбитали (НСМО, ВЗМО). Зарядовый и орбитальный контроль течения реакций.

Раздел 4. Механизмы органических реакций.

Тема 4.1. Карбокатионы

Карбониевые и карбениевые ионы. Строение катионов CH_3^+ и CH_5^+ . Факторы, влияющие на стабильность карбониевых ионов. Аллильные,

бензильные и полиарилметильные катионы. Ароматические карбокатионы. Шкала стабильности карбениевых ионов pK_{R+} . Объяснение стабилизирующего эффекта метильной, фенильной и циклопропильной групп, галогенов, кислород-, азот- и серусодержащих заместителей. Галогенониевые ионы. Основные реакции карбениевых ионов: присоединение нуклеофилов, отщепление протона, перегруппировки. Неклассические карбокатионы.

Тема 4.2. Алифатическое нуклеофильное замещение.

Общая характеристика нуклеофильного замещения в алифатическом ряду. Мономолекулярное (S_N1) и бимолекулярное (S_N2) нуклеофильное замещение. Критерии для распознавания S_N1 и S_N2 -реакций (кинетика, изотопные и солевые эффекты, корреляционные уравнения, термодинамические параметры активации, стереохимия). Ионно-парный механизм. Нормальный и специальный солевые эффекты. Внутримолекулярное нуклеофильное замещение. Механизм S_Ni . Особенности реакций спиртов с хлористым тионом в различных условиях.

Влияние строения субстрата на протекание реакции. α - и β -Заместители, их пространственные и электронные эффекты. Реакционная способность алкил-, аллил- и бензилгалогенидов, а также других субстратов аналогичного строения в реакциях нуклеофильного замещения. Амбидентные нуклеофильные свойства, их зависимость от стереоэлектронных факторов. Амбидентные нуклеофильные реагенты. Правило Корнблума (концепция ЖМКО, орбитальный и зарядовый контроль). Участие соседних групп, анхимерное содействие.

Роль растворителя в реакциях нуклеофильного замещения. Ионизация, диссоциация, сольватация. Процесс сольволиза.

Тема 4.3. Карбанионы

Свободные карбанионы в газовой фазе. Получение карбанионов в растворах, σ - и π -карбанионы. Факторы, влияющие на стабильность карбанионов. Роль среды и противоиона. Контактные и сольватноразделенные ионные пары. CN -Кислоты. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Амбидентные анионы и форма их МО. Основные реакции карбанионов. Факторы, определяющие направление алкилирования енолят-ионов по углероду или кислороду.

Тема 4.4. Нуклеофильное замещение у соединений с пониженной подвижностью уходящей группы

Реакции нуклеофильного замещения в ряду винильных производных и ацетиленовых соединений.

Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду. Механизм $S_N2(Ar)$. Комплекс Мейзенгеймера. Кинетика и катализ основаниями. Эффекты уходящей группы. Активирующие группы. Нуклеофильность. Механизм $S_N1(Ar)$ разложения диазониевых и иодониевых солей. Ариновый механизм. Дегидробензол, его строение и свойства. Эффекты уходящей группы. Влияние заместителей на стадию образования арина и стадию присоединения к арину.

Тема 4.5. Реакции элиминирования

Классификация реакций элиминирования. Реакции ионного 1,2-элиминирования (β -отщепление). Механизмы мономолекулярного ($E1$) и бимолекулярного ($E2$) элиминирования. Карбанионный механизм $E1cB$ реакций отщепления. Представление о концепции переменного переходного состояния в спектре механизмов $E1 - E2 - E1cB$. Критерии для распознавания механизмов реакций отщепления (кинетика реакций). Влияние различных факторов (α - и β -заместителей в субстрате, нуклеофильной способности уходящей группы, основности реагента, растворителя) на механизм реакции, соотношение продуктов элиминирования и замещения, региоселективность реакции. Ориентация отщепления по правилам Зайцева и Гофмана. Стереохимия процессов бимолекулярного элиминирования. Анти- и син-отщепление в ациклических системах. Перициклические реакции элиминирования. Модифицированное расщепление четвертичных аммониевых солей по Гофману-Виттигу, получение олефинов по Коупу, пиролиз сложных эфиров, ксантогенатов, кетокислот.

Тема 4.6. Присоединение по двойным углерод-углеродным связям

Электрофильное присоединение к олефинам Br_2 , Cl_2 , HBr , HCl , H_2O и др. Механизмы этих реакций, интермедиаты (σ - и π -комплексы), конечные продукты. Представление о мостиковых ионах. Подтверждение механизма реакции (кинетика, реакционные константы, влияние растворителя). Электрофильные реагенты, их реакционная способность. Электрофильный катализ. Региоселективность электрофильного присоединения, правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения. Стереохимия реакций A_E . Факторы влияющие на соотношение продуктов анти- и син-присоединения. Реакции син-присоединения (гидроборирование, гидроксילирование). Реакции электрофильного присоединения к сопряженным диенам, ацетиленам (региоселективность, стереохимия), бромирование карбонильных соединений.

Реакции нуклеофильного присоединения к олефинам, активированным электроноакцепторными заместителями. 1,2- и 1,4-Присоединение к сопряженным енонам.

Тема 4.7. Алифатическое электрофильное замещение

Примеры реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. Реакции металлоорганических соединений с электрофильными реагентами, реакции дейтеробмена. Реакции S_E2 , их кинетика и стереохимия. Предпочтительность фронтальной атаки реагента, сохранение конфигурации атакуемого хирального центра. Реакционная способность субстратов со структурой «неопентильного» типа и уходящей группой «в голове моста» в сравнении с процессами нуклеофильного замещения.

Реакции S_E1 , их стереохимия. Особенности строения субстратов, склонных к S_E1 реакциям.

Тема 4.8. Ароматическое электрофильное замещение

Реагент и реакции. Природа электрофила. Арениевый ион. Ориентация и реакционная способность. Факторы парциальных скоростей. Селективность и её связь со структурой переходного состояния. π -Комплексы. Ипсо-атака и механизм присоединения-отщепления. Реакции электрофильного замещения: нитрование, галогенирование, сульфирование, реакции Фриделя-Крафтса, азосочетание. Соотношение орто- и пара-изомеров, зарядовый и орбитальный контроль. Реакционная способность полициклических ароматических субстратов.

Тема 4.9. Присоединение по карбонильной группе и родственные реакции

Реакции нуклеофильного присоединения по группе $C=O$. Реакции оксосоединений с O-, N-, C-нуклеофилами, гидрид-ионами. Механизм, специфический и общий кислотно-основной катализ. Этерификация, гидролиз сложных эфиров и родственные реакции производных карбоновых кислот, классификация Ингольда по типу разрывающейся связи, катализа и молекулярности (моно- и бимолекулярные процессы, разрыв связей ацил-кислород и алкил-кислород, основной и кислотный катализ). Расщепление ацетоуксусного эфира. Галоформная реакция. Реакции карбонильных соединений с псевдокислотами. Конденсация альдольного типа. Бензоиновая конденсация. Реакции карбонильных соединений с криптооснованиями. Синтез Гриньяра. Восстановление альдегидов и кетонов по Меервейну-Понндорфу-Верлею и комплексными гидридами металлов. Реакции Кляйзена-Тищенко, Канниццаро.

Тема 4.10. Свободные радикалы

Алкильные радикалы; строение и основные способы генерирования. Обнаружение и установление строения свободных радикалов. σ - и π -Радикалы. Основные радикал-радикальные реакции: рекомбинация, диспропорционирование. Окисление и восстановление свободных радикалов. Реакции свободных радикалов с молекулами. Цепной механизм и его ключевые стадии. Стабильные радикалы трифенилметанового ряда.

Тема 4.11. Радикальное замещение у атома водорода.

Примеры реакций радикального замещения атома водорода в алканах и алкиларенах. Реакции гомолитического галогенирования: галогенирующие агенты, механизмы (S_R2 , S_R2H), энергетика отдельных стадий. Региоселективность радикального хлорирования, бромирования. Определение относительной селективности методом конкурирующих реакций, влияние полярных факторов и растворителя на селективность. Стереохимия реакций радикального галогенирования.

Тема 4.12. Карбены и нитрены. Основы органической химии переходных элементов.

Конфигурационные взаимодействия в карбенах. Синглетные и триплетные карбены, их геометрия. Способы генерации карбенов: α -элиминирование, фото- и термораспад диазоалканов, диазиридинов и других соединений. Реакции карбенов: присоединение к кратным связям, внедрение по связи C-H, перегруппировки, димеризация. Карбеноиды. Реакция Симмонса-Смита. Ртутьорганические карбеноиды. Нитрены и ионы нитрения. Примеры реакций с их участием.

Особенности химической связи в металлоорганических соединениях переходных элементов. Формальная степень окисления. Число валентных электронов. Правило 18 электронов. Процессы обмена координированных лигандов. Окислительное присоединение. Восстановительное элиминирование. Агостическое взаимодействие. Процессы $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -элиминирования. Внутримолекулярные реакции внедрения. Примеры реакций: реакция Хека и родственные процессы, реакция Кулинковича. Реакции карбеновых комплексов переходных металлов. Метатезис олефинов.

Тема 4.13. Теория перициклических реакций

Классификация перициклических реакций. Характерные особенности: высокая стерео- и региоселективность, изменение селективности при переходе от термической к фотохимической активации. Молекулярно-орбитальная теория перициклических реакций. Перициклические орбитали; супраповерхностные и антараповерхностные взаимодействия. Хюккелевское и мёбиусовское число электронов. Хюккелевская и мёбиусовская топология переходного состояния. Разрешённые и запрещённые реакции;

относительность такого разграничения. Объяснение разрешённых и запрещённых путей реакций методами граничных орбиталей, корреляционных диаграмм и ароматического и антиароматического переходного состояния. Сохранение орбитальной симметрии. Правила Вудворда-Хоффмана.

Тема 4.14. Циклоприсоединение

Применение метода ВМО к анализу этих реакций. Метод граничных орбиталей, корреляционных диаграмм и ароматического переходного состояния. Классификация реакций циклоприсоединения по числу электронов, типу орбиталей и геометрии перекрывания. Термические ($4\pi+2\pi$) реакции. Реакция Дильса-Альдера и ретродиеновый распад. Вторичные орбитальные взаимодействия как причина предпочтительного эндоприсоединения. Региоселективность реакции. Механизм присоединения карбенов по двойной связи. 1,3-Диполярное циклоприсоединение как ($4\pi+2\pi$)-процесс. 1,3-Диполи и их строение. Фотохимическое ($2+2$) циклоприсоединение. Правила Вудворда-Хоффмана для циклоприсоединения.

Тема 4.15. Электроциклические реакции

Их механизм. Конротаторные и дисротаторные процессы. Правила Вудворда-Хоффмана для электроциклических реакций. Применение метода корреляционных диаграмм и метода ароматического переходного состояния к этим реакциям. Синтетическое использование термических и фотохимических электроциклических реакций. Образование четырёхчленных циклов. Образование средних циклов путём раскрытия малого цикла в бициклических системах. Стереохимия.

Тема 4.16. Сигматропные перегруппировки (сигматропные сдвиги)

Определение. Классификация. Порядок сигматропного сдвига. Примеры [1,2], [1,3], [1,5], [3,3] и других сигматропных сдвигов. Ароматическое и антиароматическое переходное состояние. Применение метода граничных орбиталей, антароповерхностная и супраповерхностная топология переходного состояния. [1,2]-Сдвиги. Перегруппировки Вагнера-Меервейна и пинаколиновая. Миграция водорода и алкильных групп. Неклассические карбокатионы. Стереохимия перегруппировки Вагнера-Меервейна. Миграция арила. Фенониевые ионы. Карбеновая перегруппировка Вольфа. Перегруппировки к электронодефицитному азоту (Бекмана, Гофмана, Курциуса) как [1,2]-сигматропные сдвиги. Стереохимия перегруппировки Бекмана. [3,3]-Сдвиги. Перегруппировки Коупа и Кляйзена. Синтез индола по Фишеру. Перегруппировка дивинилциклопропанов.

Бульвален. Валентная таутомерия. Винилциклпропан-циклопентеновая перегруппировка.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов		Количество часов УСР	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия		
1.1-1.3	Химическая связь и строение органических соединений.	2			Фронтальный опрос
1.4-1.5	Взаимное влияние атомов и групп в молекулах органических соединений.	2	2		Устный опрос
3.1	Общие представления о протекании органических реакций. Теория переходного состояния.	2			Проверка домашнего задания
3.1-3.2	Принцип Кертиса-Гаммета. Принцип Белла-Эванса-Поляни и постулат Хэммонда. Методы установления механизмов реакций. Принцип линейности свободных энергий. Корреляционные уравнения Гаммета.	2	2	1	Контрольная работа
1.5; 3.3-3.5	Межмолекулярные взаимодействия. Поляризуемость. Влияние растворителя на скорость химических реакций. Теория Хьюза-Ингольда. Кислоты и основания.	2			Устный опрос
4.1-4.2	Карбокатионы. Алифатическое нуклеофильное замещение.	2			Письменный тест
4.3-4.4	Карбанионы. Нуклеофильное замещение у соединений с пониженной подвижностью уходящей группы.	2			Фронтальный опрос

4.5	Реакции элиминирования	2	2		Проверка домашнего задания
4.6	Присоединение по двойным углерод-углеродным связям	2			Устный опрос
4.7- 4.8	Алифатическое электрофильное замещение. Ароматическое электрофильное замещение.	2			Письменный тест
4.9	Присоединение по карбонильной группе и родственные реакции.	2			Фронтальный опрос
4.9	Конденсации альдольного типа.	2	2	1	Контрольная работа
4.10- 4.12	Свободные радикалы. Карбены и нитрены. Радикальное замещение у атома водорода.	2			Проверка домашнего задания
4.13- 4.14	Теория перициклических реакций. Циклоприсоединение.	2			Фронтальный опрос
4.15- 4.16	Электроциклические реакции. Сигматропные перегруппировки.	2	2		Проверка домашнего задания
	Итого	30	10	2	

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. Теоретические основы органической химии. Химия, 1979, 1991.
2. Ф. Кери, Р. Сандберг. Углубленный курс органической химии. Т.1-2, Химия, 1981.
3. К. П. Бутин, А. Л. Курц, О. А. Реутов. Органическая химия. Ч. 1-4. Издательство: Бином, 2004-2005.
4. Т. Джилкрист, Р. Сторр. Органические реакции и орбитальная симметрия. Мир, 1976.

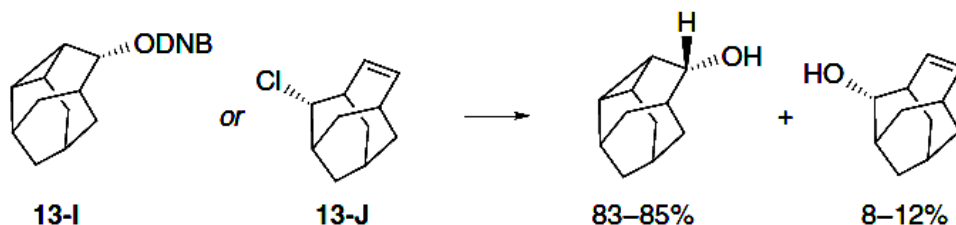
Дополнительная.

1. Дж. Марч. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Т. 1-4. Мир, 1987.
2. Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций. Мир, 1977.
3. Л.А. Яновская. Современные теоретические основы органической химии. Химия, 1978.
4. Дж. Теддер, Э. Нехватал. Орбитальная теория в контурных диаграммах. Мир, 1988.

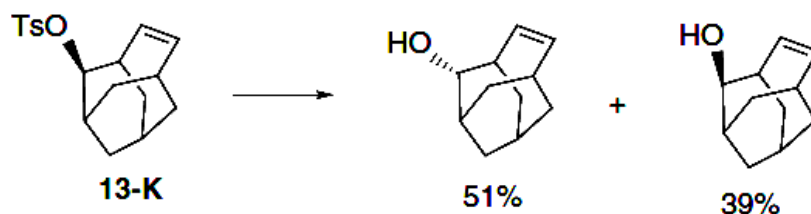
ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ЗАДАНИЙ УСР

Тема 3.1

Задание 1. Сольволиз соединений **13-I** и **13-J** протекает гораздо быстрее чем у соответствующего насыщенного аналога и приводит к смеси продуктов одинаковой для обоих соединений:

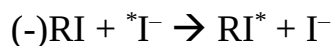


В то же время соединение **13-K** менее реакционноспособно в рассматриваемом превращении и приводит к другой смеси продуктов:



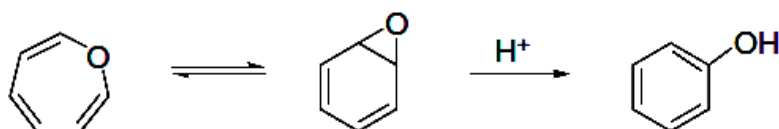
Предложите объяснение этим закономерностям

Задание 2. По какому механизму протекает обменная реакция оптически активного алкилиодида с радиоактивным иодом



если потеря оптической активности и рост радиоактивности образующегося алкилиодида происходят: а) с одной и той же скоростью; б) со скоростями в отношении 2:1?

Задание 3. Окиси аренов – важные в метаболизме ароматических соединений. Это очень реакционноспособные соединения, они легко изомеризуются в фенолы и оксепины.



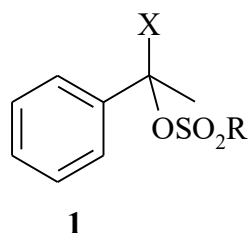
Однако скорость кислотно-катализируемой изомеризации окиси бензола оказалась намного ниже, чем скорость дегидратации 2,4-циклогександиенола, несмотря на то, что в этих процессах на лимитирующей стадии образуется один и тот же карбокатион. Более того, обычно эпоксиды

гораздо более реакционноспособны, чем спирты. Например, окись циклогексадиена в 10^7 раз активнее циклогексенола. Объясните описанную аномалию.

Тема 3.2

Задание 1. Предложите объяснение следующим фактам:

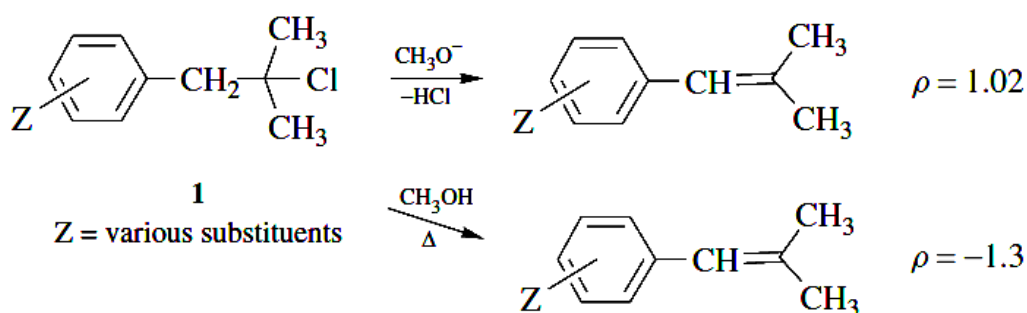
а) Реакционные константы Брауна для сольволиза α -замещенных 1-арил-1-этилсульфонатов **1** изменяются в зависимости от заместителя:



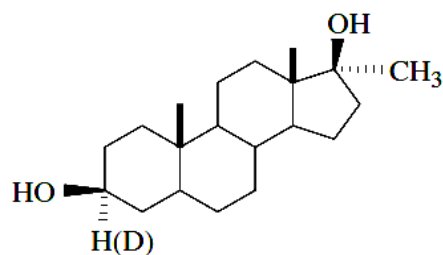
$X = \text{CH}_3, \rho^+ = -4.5; \text{CF}_3, \rho^+ = -6.9; \text{CH}_3\text{SO}_2, \rho^+ = -8.0$

б) Относительные скорости метанолиза ω -фенилтиоалкилхлоридов зависят от длины алкильной цепи: $n = 1: 3.3 \times 10^4$; $n = 2: 1.5 \times 10^2$; $n = 3: 1$; $n = 4: 1.3 \times 10^2$; $n = 5: 4.3$.

Задание 2. Объясните различие в реакционных константах ρ для элиминирования в соединении **1** в различных условиях.



Задание 3. Эксперимент показал, что дейтерированный 17 α -метил-5 α -андростан-3 β ,17 β -диол в 3 раза менее активен чем соответствующий протиевый аналог. Известно также, что сам диол не является биологически активным соединением. Предположите какой метаболит этого соединения ответственен за биологическую активность. Объясните ваш выбор.

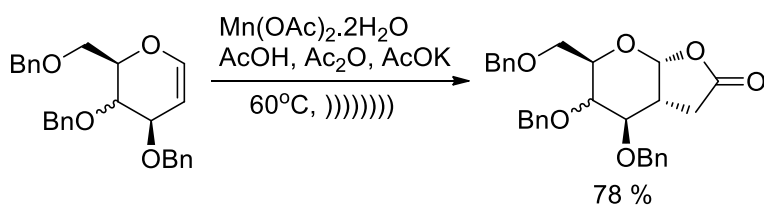


Средства диагностики: проверка домашнего задания, фронтальный письменный опрос

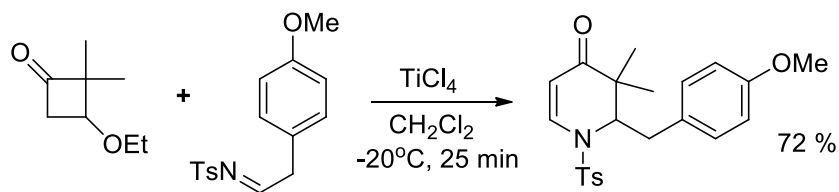
Тема 4.9

Предложите механизм для следующих превращений.

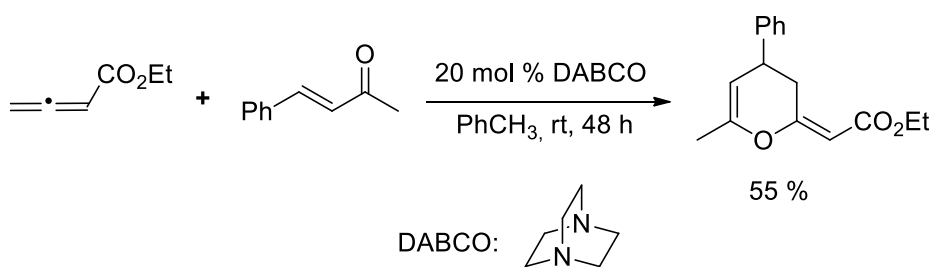
1.



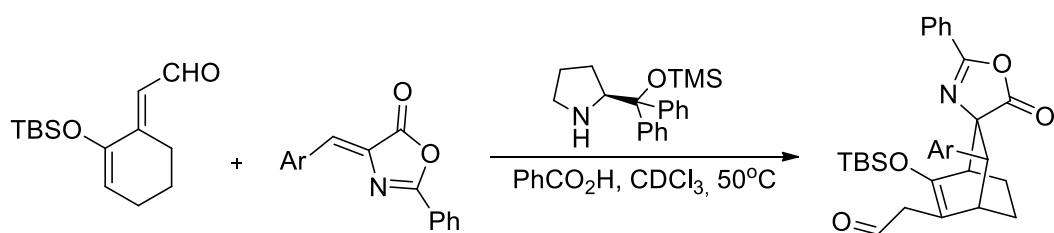
2.



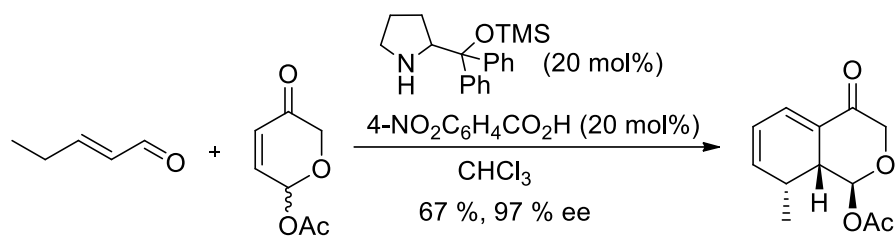
3.



4.



5.



Средства диагностики: проверка домашнего задания, фронтальный письменный опрос

Методы контроля УСР

Перечень рекомендуемых средств диагностики.

Для диагностики компетенции студентов могут быть рекомендованы следующие формы:

тестовый контроль по темам (можно с использованием компьютерной техники);

контрольные работы:

- письменные и устные отчеты по домашним заданиям;
- фронтальный (устный и письменный) опрос;
- оценка работы в имеющейся рейтинговой системе;
- зачет;
- экзамен.

Итоговая оценка формируется на основе 3-ех документов:

1. Правила проведения аттестации (Постановление от 29 мая).
2. Положение о рейтинговой системе БГУ.
3. Критерии оценки студентов (10 баллов).

ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ УВО

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)
1. Органическая химия	Кафедра органической химии	замечаний нет	изменений не требуется протокол № 14 от 23.06.2017
2. Квантовая химия и строение молекул	Кафедра органической химии	замечаний нет	изменений не требуется протокол № 14 от 23.06.2017
3. Физические методы исследования органических соединений	Кафедра органической химии	замечаний нет	изменений не требуется протокол № 14 от 23.06.2017
4. Физическая химия	Кафедра физической химии	замечаний нет	изменений не требуется протокол № 13 от 26.06.2017